

527,683

Rec'd PCT/PTO 11 MAR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/036640 A1(51) 国際特許分類: H01L 21/316,  
27/04, 21/8242, 27/108, 29/78

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013323

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-305872  
2002 年 10 月 21 日 (21.10.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)  
[JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 毅 (TAKA-HASHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢 650 東京エレクトロン A T 株式会社内 Yamanashi (JP). 神力 博 (SHINRIKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒270-2242 千葉県 松戸市 仲井町 2 丁目 30 番

10号 Chiba (JP). 久保 万身 (KUBO, Kazumi) [JP/JP]; 〒023-1101 岩手県 江刺市 岩谷堂松長根 52 東京エレクトロン東北株式会社内 Iwate (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒150-6032 東京都 渋谷区 恵比寿 4 丁目 20 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 32 階 Tokyo (JP).

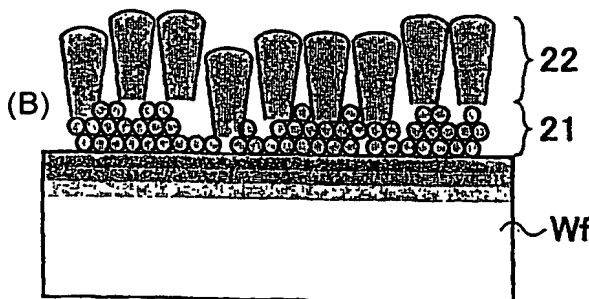
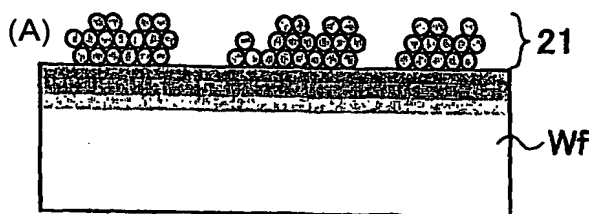
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF FORMING DIELECTRIC FILM

(54) 発明の名称: 誘電体膜の形成方法



(57) Abstract: A method of forming a dielectric film by an organic metal CVD method, comprising the step of supplying an organic metal compound material into a treating container having a substrate to be treated held therein to form the dielectric film on the substrate, wherein the dielectric film forming step comprises the first step of depositing, in the treating container, the dielectric film under a first condition so set as to allow the retention time of the organic metal compound material to extend to a first value, and the second step of further depositing, after the first step and in the treating container, the dielectric film under a second condition so set as to allow the retention time of the organic metal compound material to extend to a second value smaller than the first value.

(57) 要約: 有機金属 CVD 法による誘電体膜の形成方法は、有機金属化合物原料を被処理基板が保持された処理容器中に供給し、前記誘電体膜を前記被処理基板上に形成する工程を含み、前記誘電体膜を形成する工程は、前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が第 1 の値をとるように設定された第 1 の条件で前記誘電体膜を堆積する第 1 の工程と、前記第 1 の工程の後、前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が前記第 1 の値よりも小さい第 2 の値をとるように設定された第 2 の条件で前記誘電体膜をさらに堆積する第 2 の工程とよりなる。

WO 2004/036640 A1

Rec'd PCT/JP 11 MAR 2005

WO 2004/036640 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 1

## 明細書

## 誘電体膜の形成方法

技術分野

- 5 本発明は一般に成膜方法に係り、特に気相原料を使って被処理基板上に誘電体膜を形成する誘電体膜の形成方法に関する。

背景技術

- CVD法は半導体装置の製造工程において広く使われている成膜方法である。
- 10 今日の超高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のゲート長が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。
- 15 また、超微細化キャパシタを有する例えばDRAMのような半導体装置においても、十分なキャパシタンスを確保するにはキャパシタ絶縁膜の膜厚を数ナノメートル以下に減少させる必要がある。

- このため従来より、物理膜厚が大きくても電気的な膜厚を減少させることができ、トンネル電流の増大を回避できる、 $\text{HfO}_2$ や $\text{ZrO}_2$ などの、いわゆる高誘
- 20 電体 (high-K) 膜を使って、ゲート絶縁膜あるいはキャパシタ絶縁膜を形成する技術が研究されている。

従来より、このような高誘電体膜は $600^\circ\text{C}$ 以下の低温で堆積できる有機金属(MO) 原料を使ったMOCVD法により形成されている。

[特許文献] 特開平9-129626号公報

- 25 一方、このようにしてMOCVD法で形成された高誘電体膜は一般に数オングストローム、例えば $0.3\text{nm}$ を超える平均荒さ( $R_a$ )を有しており、このような高誘電体膜を先に説明した超高速トランジスタのゲート絶縁膜あるいは超微細化DRAMのキャパシタ絶縁膜に適用しようとする、膜が薄い部分において局所的なトンネルリーク電流パスが形成され、また膜表面の凹凸に起因して電

界集中が生じ、このような局所的なリーク電流パスにおいてトンネルリーク電流がさらに増大する等の問題が生じる。

例えばテトラターシャルプトキシハフニウムを原料としてHfO<sub>2</sub>膜を形成する場合、基板温度が550℃、処理圧力が0.3 Torrの場合に得られる膜の平均表面粗さR<sub>a</sub>は0.45 nm程度になってしまう。

これに対し、例えばゲート長が0.1 μm以下のMISFETにおいては、ゲート絶縁膜の平均表面粗さR<sub>a</sub>は0.2 nm以下であるのが要求される。

### 発明の開示

そこで本発明は上記の問題点を解決した、新規で有用な成膜方法を提供することを概括的課題とする。

本発明のより具体的な課題は、MOCVD法による誘電体膜の成膜方法において、形成される誘電体膜の表面粗さを低減できる成膜方法を提供することにある。

本発明の他の課題は、

有機金属CVD法による誘電体膜の形成方法であって、

有機金属化合物原料を被処理基板が保持された処理容器中に供給し、前記誘電体膜を前記被処理基板上に形成する工程を含み、前記誘電体膜を形成する工程は、

前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が第1の値をとるように設定された第1の条件で前記誘電体膜を堆積する第1の工程と、

前記第1の工程の後、前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が前記第1の値よりも小さい第2の値をとるように設定された第2の条件で前記誘電体膜をさらに堆積する第2の工程とよりなることを特徴とする誘電体膜の形成方法を提供することにある。

本発明によればMOCVD法によるHfO<sub>2</sub>膜やZrO<sub>2</sub>膜などの高誘電体膜の形成の際に、シャワーヘッドなどへの有機金属化合物原料の分解物あるいは部分分解物の堆積を抑制しつつ、同時に形成される膜の表面粗さを抑制することが可能になる。

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明で使われるMOCVD装置の構成を示す図；

図2は、HfO<sub>2</sub>膜の基板温度と膜厚との関係を、処理圧をパラメータとして示す図；

図3は、HfO<sub>2</sub>膜の処理圧と膜厚との関係を酸素流量をパラメータとして示す図；

図4は、HfO<sub>2</sub>膜の膜厚と有機金属化合物原料の滞留時間との関係を示す図；

図5A、5Bは、比較的高い処理圧において実行されるHfO<sub>2</sub>膜の成膜工程の概要を示す図；

図6A、6Bは、比較的低い処理圧において実行されるHfO<sub>2</sub>膜の成膜工程の概要を示す図；

図7は、HfO<sub>2</sub>膜の膜厚と、成膜時の処理容器内における有機金属化合物原料の滞留時間との関係を図4の關係に重ねて示す図；

図8は、本発明による高誘電体膜の形成工程を示すフローチャート；

図9A、9Bは、図8の工程を概略的に示す図；

図10は、本発明の効果を図7に重ねて示す図；

図11A～11Dは、本発明の第1実施例による半導体装置の製造工程を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の態様

##### [第1実施例]

図1は、本発明の第1実施例において使われるMOCVD成膜装置10の構成を示す。

図1を参照するに、MOCVD装置10は排気ポート11Aにおいて図示を省略したポンプにより排気される反応容器11を備え、前記反応容器11中には被処理基板Wfを保持する基板保持台12が設けられている。

図1のMOCVD装置10では、さらに前記反応容器11中に前記保持台12上の被処理基板Wfに対面するようにアルミニウム等よりなるシャワーヘッド13が設けられており、前記シャワーヘッド13には酸素ガスを前記反応容器22に供給するライン14が接続されている。さらに前記シャワーヘッド13には

## 4

バブラ 15 に保持されているテトラターシャルブトキシハフニウムなどの液体有機金属化合物原料を、気相原料コントローラ 16 およびライン 17 を介して前記反応容器 11 に供給する原料供給系が設けられている。

- また前記基板保持台 12 の下には、ランプよりなる加熱機構 18 が設けられ、  
5 前記被処理基板 W f を所望の温度に加熱する。

図 2 は、本発明の発明者が図 1 の MOCVD 装置 10 を使って行った、シリコン基板表面上への H f O<sub>2</sub> 膜の成膜実験結果を示す。ただし図 2 中、縦軸は得られた H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚を、横軸は基板温度を示す。

- 本実験では、HF 処理により自然酸化膜を除去した後、急速熱酸化 (RTO)  
10 処理により酸化膜を形成したシリコン基板を前記基板保持台 12 上に被処理基板 W f として載置し、前記有機金属化合物原料としてテトラターシャルブトキシハフニウムを使い、前記処理容器 11 内の処理圧および基板温度を様々に変化させながら、前記シリコン基板上に H f O<sub>2</sub> 膜を 100 秒間堆積させた。なお実験に当たりバブラ 15 の温度は 40°C に保持し、テトラターシャルブトキシハフニウムを、Ar バブリングガス流量を約 20 SCCM に設定して供給し、また酸素を 1500 SCCM の流量で供給している。この場合のテトラターシャルブトキシハフニウムの流量は約 0.5 SCCM となっている。  
15

- 図 2 を参照するに、基板温度が 450°C よりも低い場合、例えば 400°C の場合には、処理圧が増大するにつれて得られる膜厚も増大し、成膜速度が増加しているのがわかるが、基板温度が 450°C を超えるとこの関係は逆転し、処理圧が低い方が成膜速度大きくなっているのがわかる。図 2 中、●は 40 Pa (0.3 Torr) の処理圧で堆積を行った場合を、▲は 93 Pa (0.7 Torr) の処理圧で堆積を行った場合を、■は 200 Pa (1.5 Torr) の処理圧で堆積を行った場合を、さらに◆は 400 Pa (3.0 Torr) の処理圧で堆積を行った場合を示す。  
20  
25

図 3 は、本実験で得られた H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚と処理圧との関係を、様々な酸素流量について示す。ただし図 3 中、縦軸は得られた H f O<sub>2</sub> 膜の膜厚を、横軸は処理圧を示す。図 3 中、●は 1500 SCCM の酸素流量で堆積を行った場合を、▲は 1000 SCCM の酸素流量で堆積を行った場合を、■は 500 SCCM の

酸素流量で堆積を行った場合を、さらに◆は100SCCMの酸素流量で堆積を行った場合を示す。図3の実験は前記HfO<sub>2</sub>膜の堆積を、550℃の基板温度において100秒間行った結果を示している。

図3を参照するに、得られるHfO<sub>2</sub>膜の膜厚は、いずれの酸素流量においても処理圧の増加と共に減少しているのがわかる。

図2, 3の結果は、処理容器中への有機金属化合物原料の供給量を一定に維持していても、処理圧が増大するにつれてHfO<sub>2</sub>膜の堆積速度が低減する傾向を示しているが、これは処理圧が高い場合、供給したテトラターシャルブトキシハフニウムが基板Wf上にHfO<sub>2</sub>膜の堆積を生じず、処理容器11の内壁やシャワーヘッド13上に付着していることを示唆している。

ところで、このような処理容器11の内壁やシャワーヘッド13上への有機金属化合物原料の付着は、有機金属化合物原料が処理容器内に滞留している間に、処理容器11の内壁面やシャワーヘッド13に衝突して生じるものと考えられる。すなわち、有機金属化合物原料の処理容器内壁やシャワーヘッド上への堆積は、有機金属化合物原料の処理容器11内における滞留時間に支配しているものと考えられる。一方、前記被処理基板Wf上へのHfO<sub>2</sub>膜の堆積は、シャワーヘッド13から導入された有機金属化合物原料のガスが被処理基板Wfの表面に沿って流れ、その際に熱分解反応を生じることで生じるものであり、基本的に有機金属化合物原料の処理容器11内における滞留時間には関係がないものと考えられる。

図4は、図3の結果をHfO<sub>2</sub>膜の膜厚と滞留時間との関係で表現した図である。ただし図4において滞留時間は、式

(成膜用ガスの滞留時間)

$$= (\text{反応炉内圧力} \times \text{反応炉容量}) / (\text{成膜用ガス流量})$$

により定義され、処理容器11内に導入された有機金属化合物原料が処理容器11から排出されるまでの平均時間を表す。前記滞留時間の値は、有機金属化合物原料の流量が大きい程減少し、また処理圧が大きいほど増大する。滞留時間は処理時間とは異なる量であり、混同してはならない。

図4を参照するに、滞留時間が増大するにつれて被処理基板Wf上に堆積する

HfO<sub>2</sub>膜の膜厚は減少しており、滞留している有機金属化合物原料による被処理基板Wfの表面以外への付着の効果が増大していることを示している。

図5A、5Bは、図4において有機金属化合物原料の処理容器11内における滞留時間が長い場合の被処理基板Wf表面におけるHfO<sub>2</sub>膜の堆積の進行を概

5 略的に示す。

図5Aを参照するに、被処理基板Wfの表面には有機金属化合物原料の滞留時間が長いため、堆積の初期に比較的大きな面密度で結晶核21が形成され、その結果、成長を継続することにより、かかる結晶核21から成長する比較的粒径の小さな結晶よりなるHfO<sub>2</sub>膜22が形成される。ただし、先にも説明したよう  
10 に、このような工程では有機金属化合物原料の長い滞留時間の結果、有機金属化合物原料分子がシャワーヘッド13や処理容器11の内壁に繰り返し衝突し、その結果、シャワーヘッド13や処理容器11の内壁に多量の有機金属化合物原料がHfO<sub>2</sub>の形で、あるいは不完全な分解反応を生じた状態で付着する問題が生  
15 ずる。またその結果、被処理基板Wf表面上におけるHfO<sub>2</sub>膜22の成膜速度は低下してしまう。

これに対し図6A、6Bは図4において有機金属化合物原料の滞留時間が短い場合の被処理基板Wf表面におけるHfO<sub>2</sub>膜の堆積の進行を概略的に示す。

図6Aを参照するに、処理容器11内における有機金属化合物原料の滞留時間が短い場合、被処理基板Wfの表面に形成されるHfO<sub>2</sub>核21の分布は比較的  
20 疎で、したがってこのような疎な分布を有するHfO<sub>2</sub>核21上に成長するHfO<sub>2</sub>膜22では図6Bに示すように個々のHfO<sub>2</sub>結晶の粒子が他の粒子に干渉されることがなく比較的自由に成長し、その結果、個々のHfO<sub>2</sub>結晶の粒径が増大し、得られるHfO<sub>2</sub>膜22の表面粗さが増大すると考えられる。また図6Bの工程ではHfO<sub>2</sub>膜22が成長している間にも被処理基板Wfの表面に核生成  
25 が生じ、このような核からもHfO<sub>2</sub>結晶粒の成長が生じるが、このように遅れて成長したHfO<sub>2</sub>結晶粒では、その成長が先に成長しているHfO<sub>2</sub>結晶粒に阻まれてしまい、その結果、膜中には大きな結晶粒と小さな結晶粒とが混合した状態が生じる。

このように、図6A、6Bの工程では有機金属化合物原料の処理容器11内に



## 7

における滞留時間が短いためシャワーヘッド13や処理容器11の内壁にHfO<sub>2</sub>膜の堆積や部分的に分解した有機金属化合物原料の付着は抑制されるが、得られるHfO<sub>2</sub>膜が不均質であり、表面粗さが大きいという問題を有する。

図7は、図4のグラフに処理容器11内における有機金属化合物原料の滞留時間とHfO<sub>2</sub>膜の表面粗さとの関係を重ねて示す。ただし図7中、▲のプロットおよび右側の縦軸がオングストローム単位（0.1nm単位）で表した平均表面粗さR<sub>a</sub>を示す。

図7を参照するに、滞留時間が短いとHfO<sub>2</sub>膜の膜厚および表面粗さR<sub>a</sub>が増大し、特に滞留時間の値が0.1秒を切るとR<sub>a</sub>は3オングストローム、すなわち0.3nmを超えることがわかる。

このようなHfO<sub>2</sub>膜の表面粗さの問題は、膜厚が数ナノメートル以上の膜であれば大した問題にはならないが、HfO<sub>2</sub>膜をゲート長が0.1μmを切るような超高速半導体装置のゲート絶縁膜に使った場合や、設計ルールが0.1μmを切るようなDRAMのキャパシタ絶縁膜に使った場合には、先にも説明した電界集中の効果により、また単純な膜厚変動の効果により、局所的なリーク電流パスが形成されやすく、せっかく高誘電体材料を使っても、トンネルリーク電流を効果的に抑制することができなくなる。

一方、図7を再び参照するに、前記滞留時間を長くすると、HfO<sub>2</sub>膜の表面粗さR<sub>a</sub>は減少し、例えば滞留時間の値が0.4秒を超えると0.16nm程度まで減少させることができるのがわかる。これは明らかに滞留時間が増加することにより被処理基板Wfの表面においても有機金属化合物原料分子の衝突頻度が増大し、その結果、高い面密度でHfO<sub>2</sub>の結晶核21が形成されていることを示している。

以上の知見を整理すると、以下の表1のようになる。

25

表1

	表面あらさ	シャワー上に堆積なし
残留時間短	×	○
残留時間長	○	×

そこで図8は前記の知見に基づき上記の課題を解決した、本発明の第1実施例によるHfO<sub>2</sub>膜のMOCVD法による成膜方法を示す。

図8を参照するに、本実施例では図1のMOCVD装置10を使い、ステップ  
5 1において有機金属化合物原料として使われているテトラターシャルプトキシハフニウム  
の処理容器11中における滞留時間を第1の値、例えば3.2秒に設定し、5～10秒間の処理を行ない、図9Aに示すように被処理基板Wf上に大きな面密度でHfO<sub>2</sub>の結晶核21を形成する。すなわち図9Aは先に説明した図5Aの工程に対応する。

10 より具体的には、図9Aの工程において被処理基板Wfの基板温度を550℃に設定し、処理圧を200～400Pa（1.5～3.0Torr）の比較的高い値に設定し、前記バブラ15においてArガスを20SCCMの流量で供給することにより、前記処理容器11内に前記シャワーヘッド13を介してテトラター  
15 シャルプトキシハフニウムを供給する。また同時に前記ライン14より酸素ガスを1500SCCMの流量で供給する。その結果、図8のステップ1においては図9Aに示すように被処理基板Wf表面に高い面密度でHfO<sub>2</sub>の結晶核が形成される。

先にも説明したように、このステップ1の工程では、有機金属化合物原料の処理容器11内における滞留時間が長いため、シャワーヘッド13や処理容器11  
20 の内壁に有機金属化合物原料の分解物あるいは部分的な分解物が堆積しやすいため、このような分解物あるいは部分的分解物の実質的な堆積が生じないように、前記ステップ1の工程は、5～10秒以内の比較的短時間で打ち切られる。

次に本実施例ではステップ2の工程において前記滞留時間を第2の、より小さい値、例えば0.03秒に設定し、HfO<sub>2</sub>膜の堆積を、滞留時間の値以外はス  
25 テップ1と同じ条件で、所望の膜厚が得られる時間、例えば30～100秒間行う。より具体的には、前記処理容器11の処理圧を約40Pa（0.3Torr）以下まで減少させ、その他の条件は先のステップ1と同じにしてHfO<sub>2</sub>膜を形成する。

その結果、図9Bに概略的に示すように基板Wf上のHfO<sub>2</sub>結晶核からHf

O<sub>2</sub>結晶が成長するが、先にステップ1の工程において図9Aに示すように基板  
 Wfの表面に高い面密度でHfO<sub>2</sub>結晶核21が形成されているため、先に説明  
 した図6Bの場合と異なり、これらの結晶核21からは比較的小さな、また粒径  
 の揃ったHfO<sub>2</sub>結晶粒が一様に成長し、均一な、また表面粗さの減少したHf  
 5 O<sub>2</sub>膜が得られる。その際、図9Bの工程では前記滞留時間が非常に短くなって  
 いるため、有機金属化合物原料の分解物あるいは部分的な分解物がシャワーヘッ  
 ド13あるいは処理容器10の内壁に付着するのが抑制される。

図10中、矢印で示した点は、図8の2段階プロセスにより形成されたHfO<sub>2</sub>  
 膜の表面粗さRaを示す。

10 図10を参照するに、このようにして形成されたHfO<sub>2</sub>膜の表面粗さRaは  
 約0.19nmであり、超高速MISFETのゲート絶縁膜として要求される表  
 面粗さRaの基準 ( $Ra \leq 0.2 \text{ nm}$ ) を満足している。表10より、表面粗さ  
 Raが0.2nmの場合の滞留時間はおよそ0.25秒であり、従って図8のス  
 テップ1において滞留時間を0.25秒を超えるように設定し、ステップ2にお  
 15 いて滞留時間を0.25秒以下に設定することにより所望の表面粗さの小さいH  
 fO<sub>2</sub>膜を、処理容器内壁やシャワーヘッドへの有機金属原料分解物あるいは部  
 分分解物の堆積を最小化しながら得ることができる。

以下の表2は、以上に説明した本発明による2段階プロセスの効果をまとめて  
 示す。

20

表2

	表面あらさ	シャワー上に堆積なし
残留時間短	×	○
残留時間長	○	×
2段階成膜	○	○

表2よりわかるように、本発明によればMOCVD法によるHfO<sub>2</sub>膜やZr  
 O<sub>2</sub>膜などの高誘電体膜の形成の際に、シャワーヘッドなどへの有機金属化合物  
 25 原料の分解物あるいは部分分解物の堆積を抑制しつつ、同時に形成される膜の表

面粗さを抑制することが可能になる。

なお、以上の説明では本発明をHfO<sub>2</sub>膜の形成について説明したが、ZrO<sub>2</sub>膜の形成も同様にして行うことができる。この場合には、テトラターシャルプトキシハフニウムの代わりに、テトラターシャルプトキシジルコニウムを使うことができる。

さらに本発明はHfO<sub>2</sub>膜をテトラキスジエチルアミドハフニウム (TDEAH: Hf [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)あるいはテトラキスジメチルアミドハフニウム (TDMAH: Hf [N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)を使って形成する場合にも有用である。

さらに本発明はHfO<sub>2</sub>膜やZrO<sub>2</sub>膜の形成に限定されるものではなく、ハフニウムシリケート (HfSiO<sub>4</sub>) 膜あるいはジルコニウムシリケート (ZrSiO<sub>4</sub>) 膜、あるいはPZT (Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>) 膜やBST (BaSrTiO<sub>3</sub>) 膜などの高誘電体膜あるいは強誘電体膜を形成する場合にも有用である。例えばHfSiO<sub>4</sub>膜を形成する場合には、原料としてテトラターシャルプトキシハフニウムとテトラエトキシシラン (TEOS) の組合せを、あるいは前記TDEAHあるいはTDMAHとテトラキスジエチルアミドシランあるいはテトラキスジメチルアミドシランの組合せを使うことができる。

また本実施例において、有機金属化合物原料の処理容器11中における滞留時間の制御は処理圧の制御によるものに限定されるものではなく、有機金属化合物原料の処理容器11中への供給量、すなわち流量の制御によって行うことも可能である。例えば先に説明した式より、前記図8のステップ1の工程において前記有機金属化合物原料の流量を小さい値に設定し、前記ステップ2の工程において、前記有機金属化合物原料の流量をより大きな値に設定することにより、滞留時間を制御することも可能である。また前記滞留時間の制御は、図8のステップ1の工程においてキャリアガスあるいは酸素ガスの流量を小さく設定し、ステップ2の工程においてこれを増加させることによって行うことが可能である。

## [第2実施例]

図11A～11Eは、本発明の第2実施例による半導体装置の製造工程を示す。

図11Aを参照するに、シリコン基板41上には1nm以下の膜厚のSiO<sub>2</sub>

膜あるいはSiON膜よりなるベース酸化膜42が、例えば紫外光励起酸素ラジカルを使ったラジカル酸化処理を行うことにより、あるいは前記ラジカル酸化処理に引き続き、プラズマラジカル窒化処理を行うことにより形成され、図11Bの工程において前記ベース酸化膜42上にHfO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>などの金属酸化膜13が、テトラターシャルブトキシハフニウムあるいはテトラターシャルブトキシジルコニウムなどの有機金属原料を使った有機金属化学気相堆積(MOCVD)法により、450～600℃の基板温度で、先に図8で説明した2段階プロセスにより形成される。

次に図11Cの工程において前記金属酸化膜43上にポリシリコン膜44が堆積され、図示は省略するが、その表面にシリサイド膜を形成した後、さらに図11Dの工程においてこれをパターニングすることによりゲート電極44Aが形成される。さらに前記ゲート電極44Aをマスクにイオン注入を行うことにより、前記シリコン基板41中、前記ゲート電極44Aの両側に拡散領域41A、41Bが形成される。

本実施例によれば、金属酸化膜43よりなるゲート絶縁膜の表面粗さを0.2nm以内に抑制でき、ゲート絶縁膜を介したトンネルリーク電流を効果的に抑制することが可能になる。

同様にして、本発明によりDRAMのキャパシタ絶縁膜をHfO<sub>2</sub>膜あるいはZrO<sub>2</sub>膜により形成することができる。

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

#### 産業上の利用可能性

本発明によればMOCVD法によるHfO<sub>2</sub>膜やZrO<sub>2</sub>膜などの高誘電体膜の形成の際に、シャワーヘッドなどへの有機金属化合物原料の分解物あるいは部分分解物の堆積を抑制しつつ、同時に形成される膜の表面粗さを抑制することが可能になる。

## 請求の範囲

1. 有機金属CVD法による誘電体膜の形成方法であって、  
有機金属化合物原料を被処理基板が保持された処理容器中に供給し、前記誘電  
5 体膜を前記被処理基板上に形成する工程を含み、前記誘電体膜を形成する工程は、  
前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留時間が第1の値をと  
るように設定された第1の条件で前記誘電体膜を堆積する第1の工程と、  
前記第1の工程の後、前記処理容器中において前記有機金属化合物原料の滞留  
時間が前記第1の値よりも小さい第2の値をとるように設定された第2の条件  
10 で前記誘電体膜をさらに堆積する第2の工程とよりなることを特徴とする誘電  
体膜の形成方法。
2. 前記第1の工程では前記処理容器内の処理圧が第1の処理圧に設定され、  
前記第2の工程では前記処理容器内の処理圧が前記第1の処理圧よりも低い第  
15 2の処理圧に設定されることを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法。
3. 前記第1の工程では前記処理容器中に供給されるキャリアガスまたは酸  
素ガスの流量が第1の流量に設定され、前記第2の工程では前記キャリアガスま  
たは酸素ガスの流量が前記第1の流量よりも大きい第2の流量に設定されるこ  
20 とを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法。
4. 前記誘電体膜は結晶膜であり、前記第1の工程は、前記被処理基板表面  
に前記誘電体膜の結晶核を形成することを特徴とする請求項1記載の誘電体膜  
の形成方法。  
25
5. 前記有機金属化合物原料はHfあるいはZrの有機金属化合物原料であ  
り、前記誘電体膜はHfO<sub>2</sub>膜あるいはZrO<sub>2</sub>膜であることを特徴とする請求項  
1記載の誘電体膜の形成方法。

6. 前記有機金属化合物原料はテトラターシャルプトキシハフニウムであり、前記第1の条件では前記滞留時間の値が0.25秒を超えるように、また前記第2の条件では前記滞留時間の値が0.25秒未満になるように設定されることを特徴とする請求項1記載の誘電体膜の形成方法。

5

7. 前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を133Paを超える値に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を133Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法。

10

8. 前記第1の条件では、前記処理容器内の処理圧力を200~400Paの範囲に設定し、前記第2の条件では前記処理容器内の処理圧力を約40Pa以下の値に設定することを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法。

15

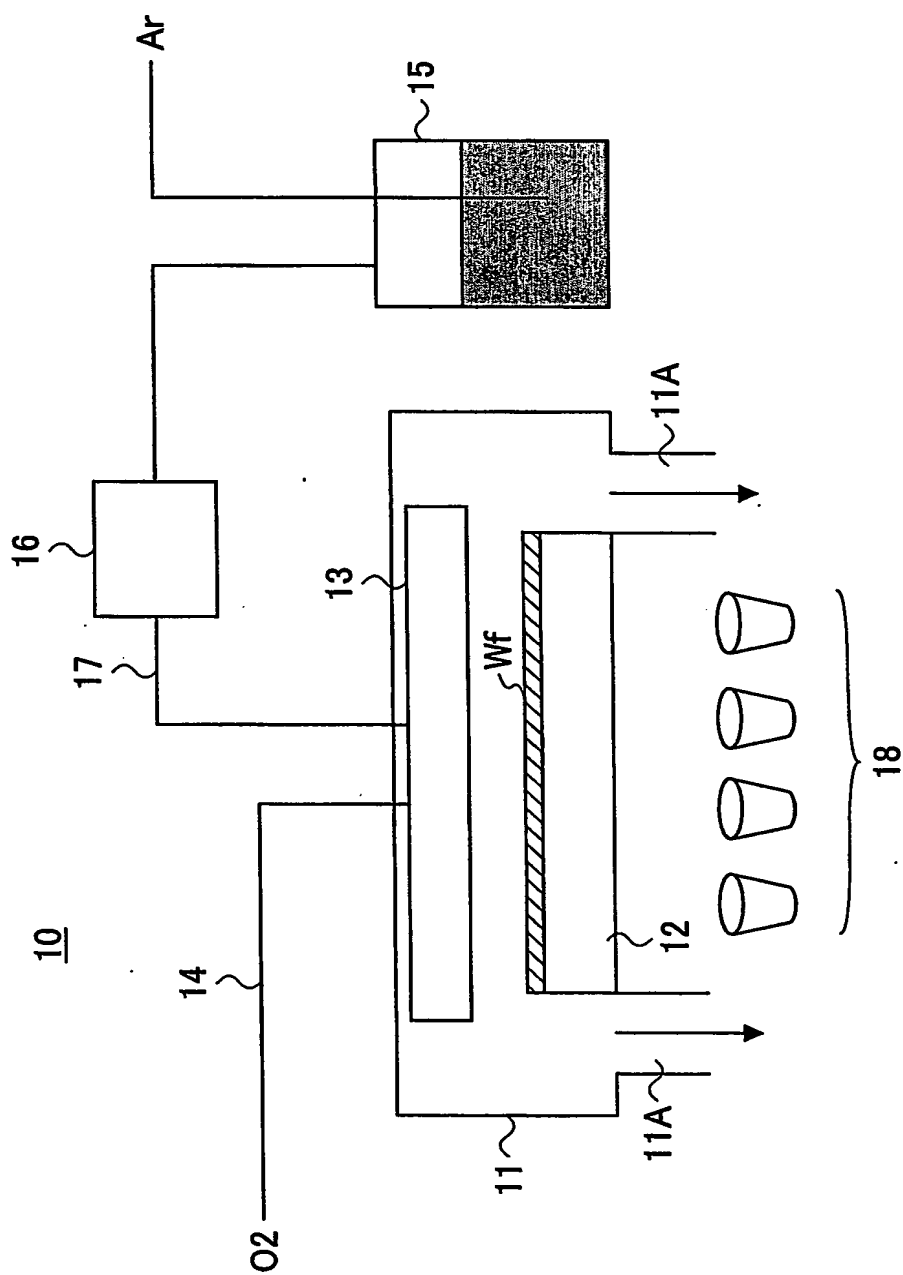
9. 前記誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、450℃以上の温度において実行されることを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法。

20

10. 前記誘電体膜を形成する工程は、前記第1の工程および第2の工程のいずれにおいても、約550℃の温度において実行されることを特徴とする請求項6記載の誘電体膜の形成方法。

1/10

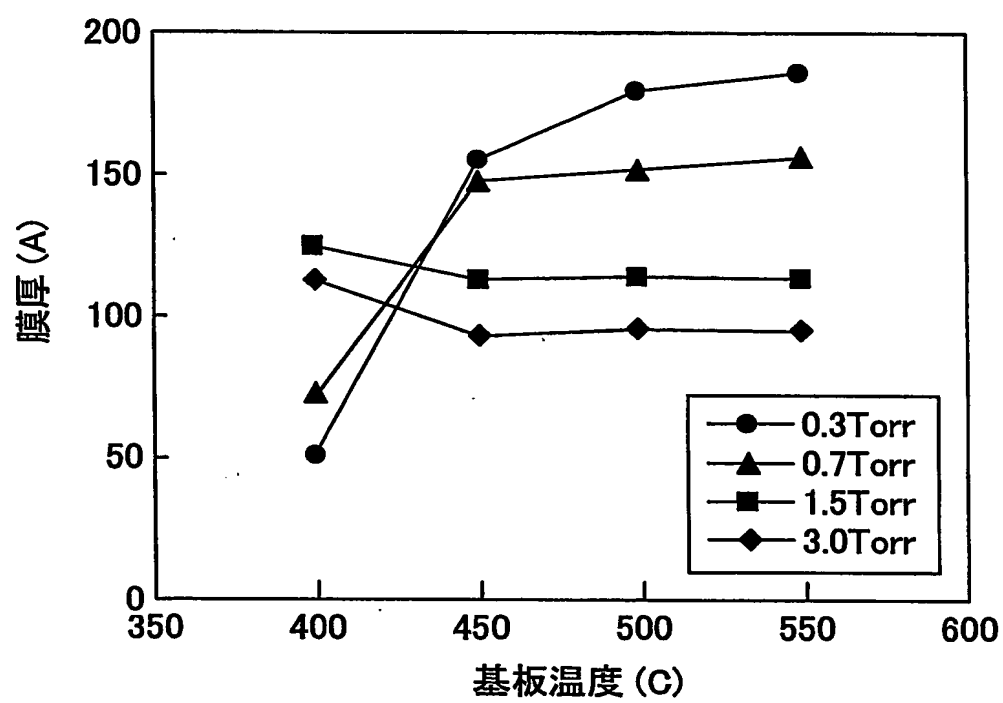
FIG.1





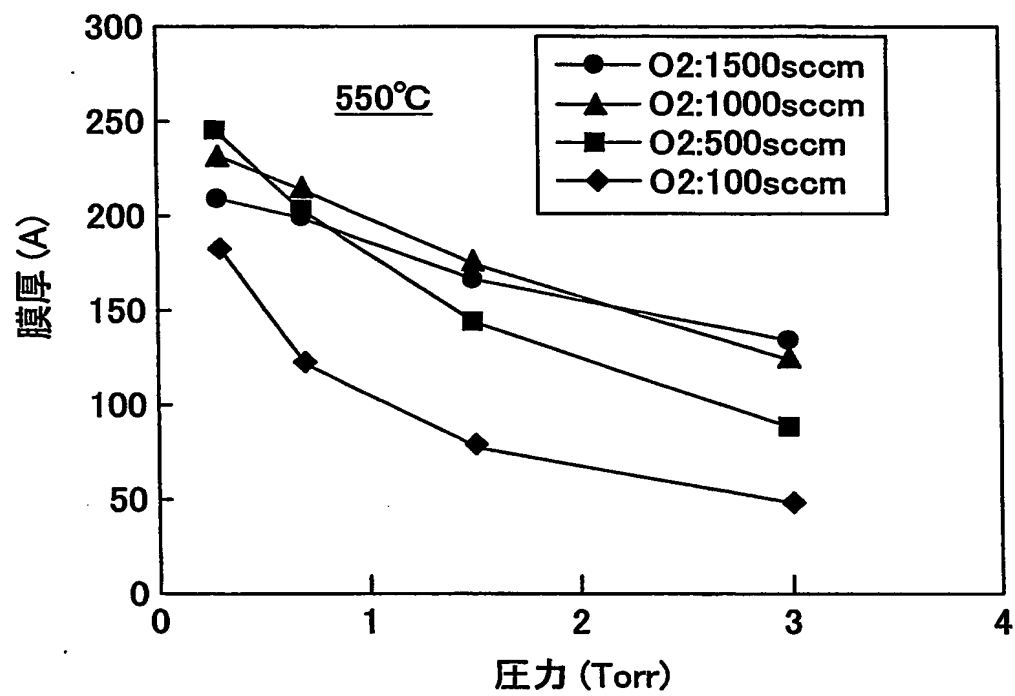
2/10

FIG.2



3/10

FIG.3



4/10

FIG.4

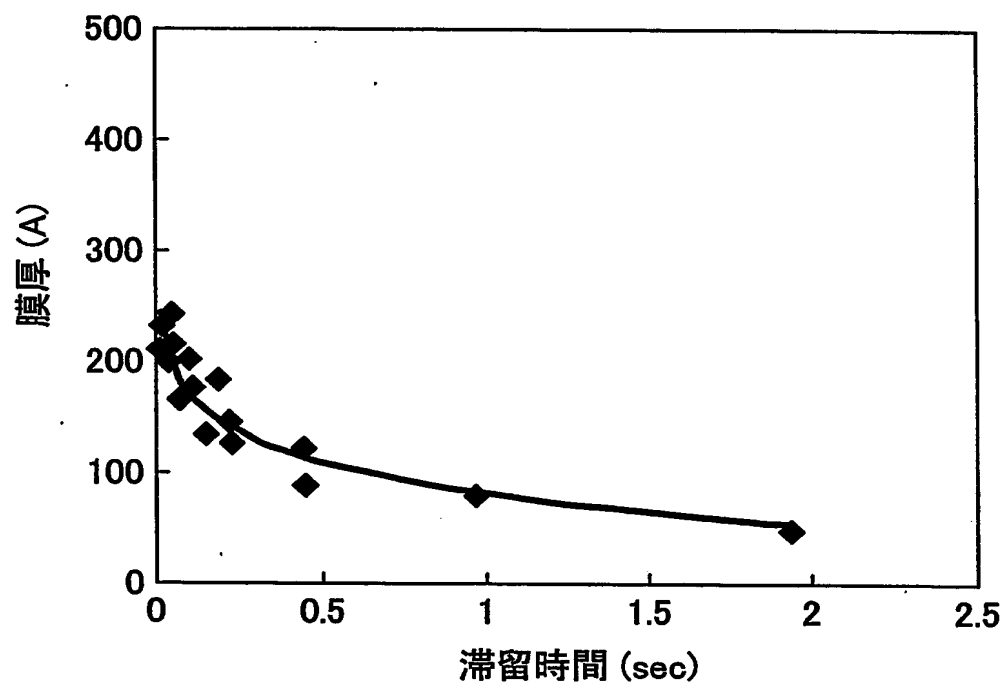


FIG.5A

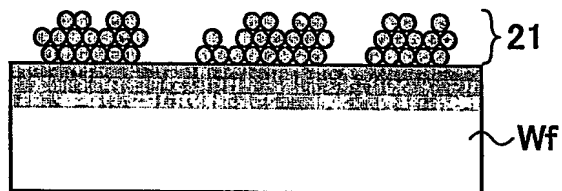


FIG.5B

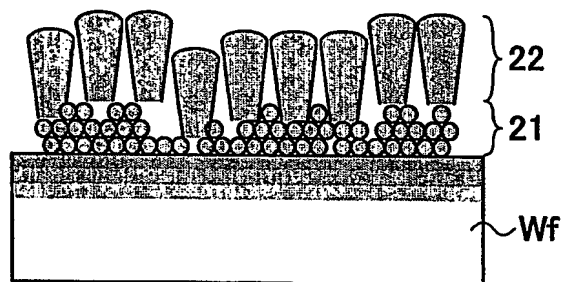


FIG.6A

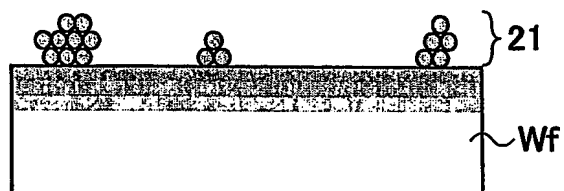
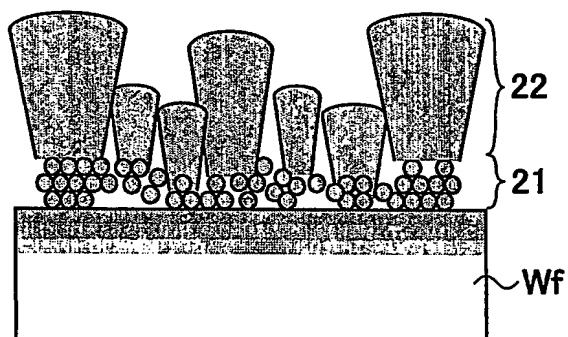


FIG.6B



7/10

FIG.7

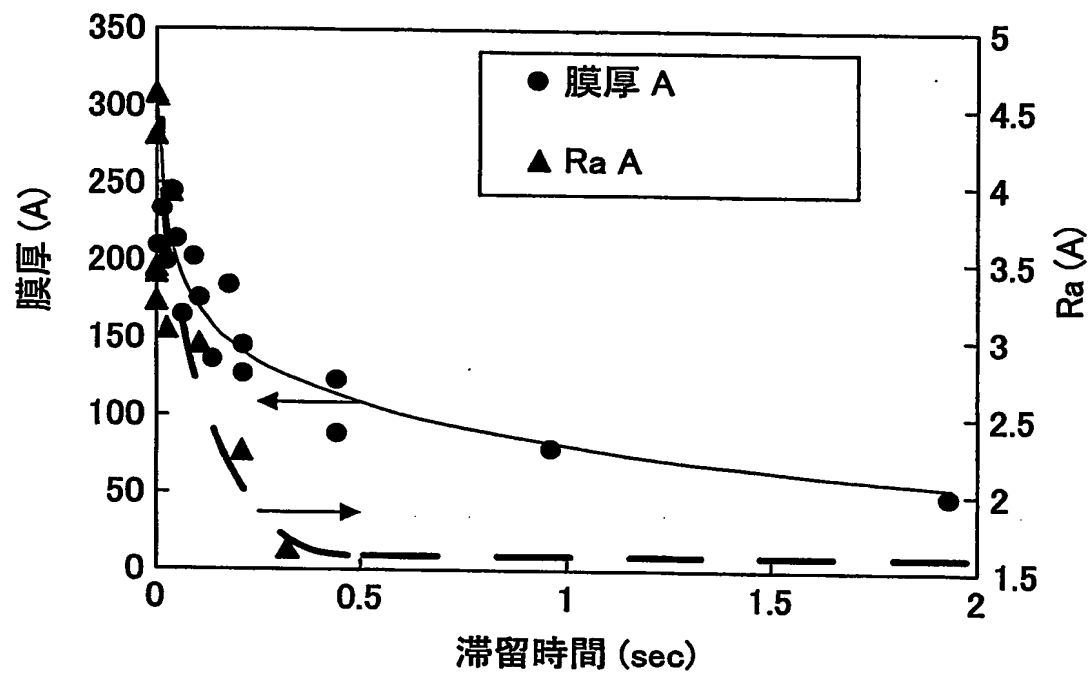
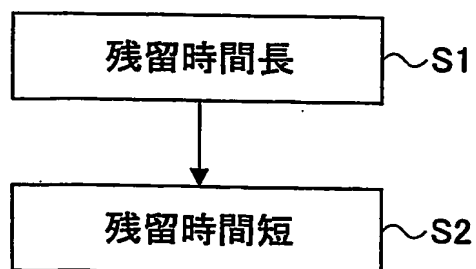


FIG.8



8/10

FIG.9A

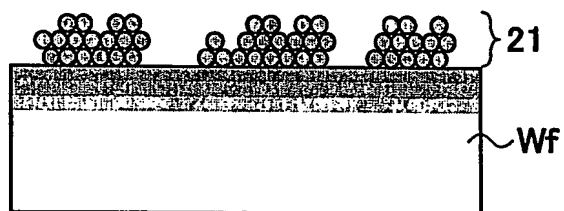
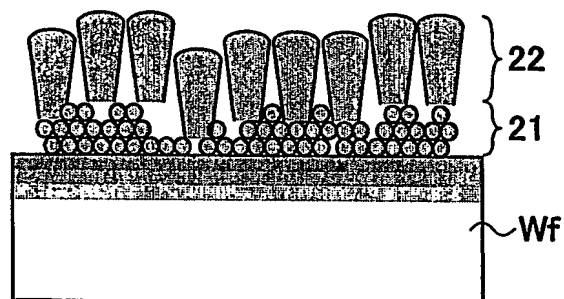


FIG.9B



9/10

FIG.10

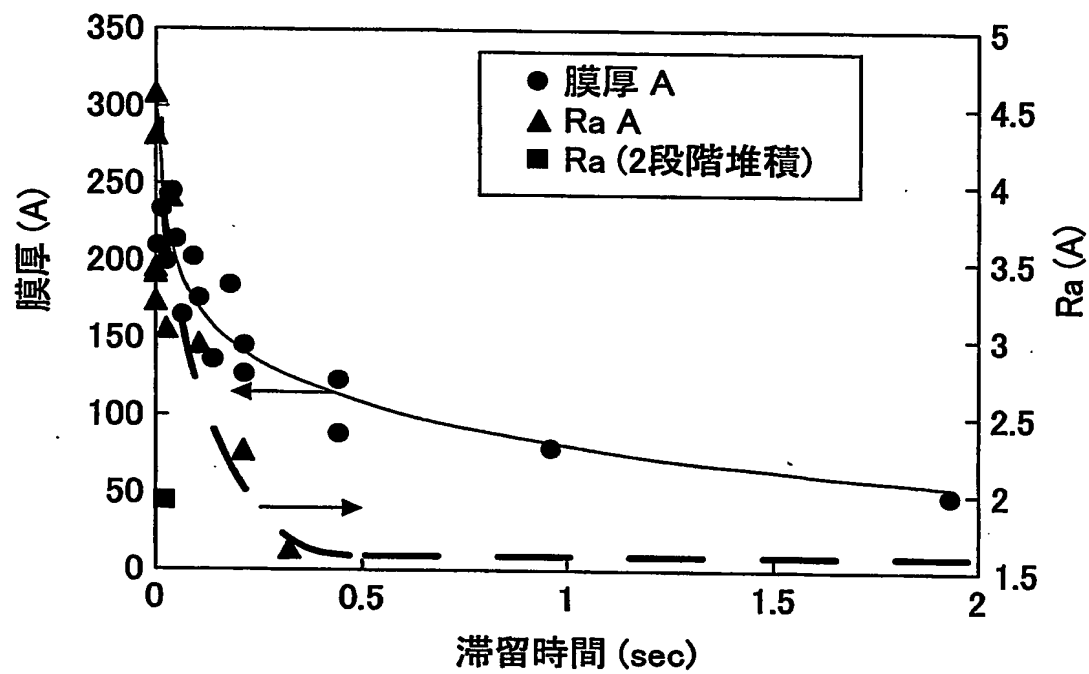




FIG.11A

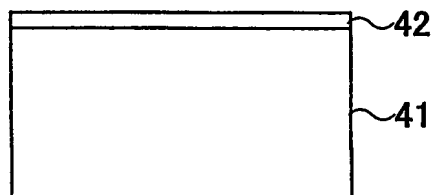


FIG.11B

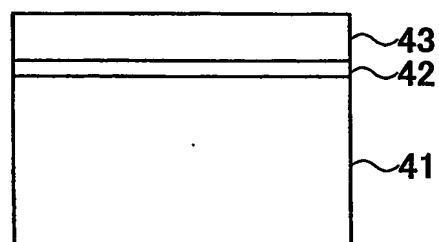


FIG.11C

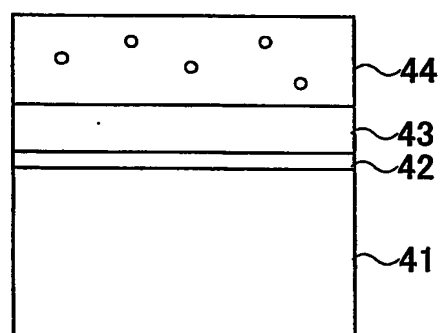
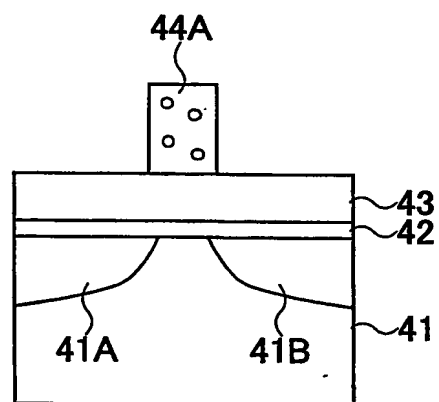


FIG.11D



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/13323

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/316, 27/04, 21/8242, 27/108, 29/78		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01L21/312-318, 27/04, 21/8242, 27/108; 29/78		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	WO 02/073679 A1 (NEC Corp.), 19 September, 2002 (19.09.02), Claims; page 13, lines 15 to 26; page 18, line 27 to page 19, line 12; Fig. 1 & JP 2002-334875 A	1-4 <u>5-10</u>
Y	WO 01/75956 A1 (TOKYO ELECTRON LTD.), 11 October, 2001 (11.10.01), Claims & JP 2001-284344 A	5-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 08 January, 2004 (08.01.04)		Date of mailing of the international search report 20 January, 2004 (20.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L21/316, 27/04, 21/8242, 27/108, 29/78

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L21/312 - 21/318, 27/04, 21/8242, 27/108, 29/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 02/073679 A1 (日本電気株式会社) 2002. 09. 19, 請求の範囲, 第13頁第15行-第26行, 第18頁第27行-第19頁第12行, Fig. 1 & JP 2002-334875 A	1-4 5-10
Y	WO 01/75956 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 2001. 10. 11, CLAIMS & JP 2001-284344 A	5-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 01. 2004

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 永一

4 R

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3469